



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

MAEDA et al

Serial No.: 09/808,016

Filed: March 15, 2001

For: FILM-FORMING SURFACE  
REFORMING METHOD AND  
SEMICONDUCTOR DEVICE  
MANUFACTURING METHOD

)  
)  
) Art Unit: 2829  
)  
) Examiner: Kilday  
)  
)  
)  
)  
)  
)  
)

#10  
Suppl Response  
attach  
SDavis  
10/29/02  
RECEIVED  
OCT 21 2002  
TECHNOLOGY CENTER 2800

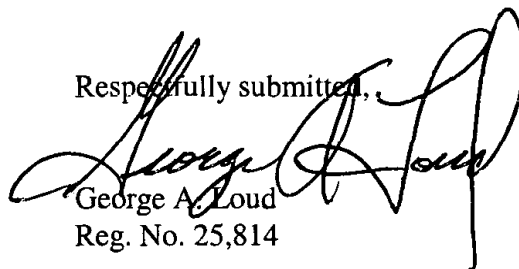
SUPPLEMENTAL RESPONSE

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Supplemental to applicants' response filed September 23, 2002, submitted herewith is a translation of paragraphs [0024] and [0026] of Kohei 05-343394, submitted in support of applicants' characterization of the teachings of the reference at page 7 of the response filed September 23, 2002. Also submitted herewith is a copy of the original Japanese with the translated portions bracketed.

Respectfully submitted,

  
George A. Loud  
Reg. No. 25,814

Dated: October 17, 2002  
LORUSSO & LOUD  
3137 Mount Vernon Avenue  
Alexandria, VA 22305  
(703) 739-9393

Translation of paragraph [0024] & [0026] of cited reference(Kohei 05-343394)

[0024] (here is used the description of the document translated by computer as unchangingly as possible.)

In order to prevent or reduce invasion air when oxidizing a wafer after a wafer is entered in a quartz tube and the quartz tube is closed by a quartz cap, an oxidizing condition is set to only O<sub>2</sub> of 20 SLM(s) for dry oxidation, and to H<sub>2</sub> of 8 SLM(s) and O<sub>2</sub> of 11 SLM(s) for wet oxidation as above-mentioned. Oxidation temperature is at 800-1100 °C and oxidation time is for 1-4 hours. A gas atmosphere when inserting a wafer into an electric furnace is referred to as "without O<sub>2</sub>" for the case of only nitrogen, "with O<sub>2</sub>" for the case of oxygen diluted by nitrogen, and "O<sub>2</sub> flow" for the case of only O<sub>2</sub>. As an example, nitrogen 20 SLM for "without O<sub>2</sub>", mixture of nitrogen 20 SLM and oxygen 2 SLM for "with O<sub>2</sub>", and oxygen 20 SLM for "O<sub>2</sub> flow" are set, respectively, and these three level are compared with respect to formed films. A pre-washing condition is referred to as "with HF" for the pre-washing which includes fluoric acid processing, and "without HF" for the pre-washing which omits it, in the process of "ammonia · hydrogenperoxide solution"→rinsing→"hydrochloric acid · hydrogenperoxide solution"→rinsing→"optionally with or without fluoric acid processing"→rinsing, which is generally known as a cleaning method of Si wafer. In "with HF", the wafer front face after pre-washing is hydrophobic. On the other hand, since "without HF" is ended by the hydrochloric acid · hydrogenperoxide solution→pure water washing, the wafer front face is hydrophilic. Moreover, since with respect to with- or without-hydrogen annealings after thermal oxidation, it is confirmed that there is no influence in measured value of a life time when dry oxidation and wet oxidation are shaken in the level within the same processing, the difference of the life time in the following examples depending on the level is considered not to be due to change of interface level density.

[0026] Although the lifetime of Si wafer is about the same in the washing-conditions without HF(hydrofluoric acid) and with HF under the oxidizing temperature of 800°C, the lifetime in the washing-condition with HF significantly increases comparing to the lifetime in the washing-condition without HF as the oxidizing temperature goes up, and such tendency is the same until it reaches 1100°C. As a result, the washing-conditions with HF are better. In the conditions without HF, the

surface of Si wafer after the pre-washing is hydrophilic and the low rank silicon oxide occurred on the Si wafer during washing by 'ammonia/aqueous solution of hydrogen peroxide' and 'hydrochloric acid/aqueous solution of hydrogen peroxide' causes reduction of the lifetime after finishing thermal oxidation, as described. Impurities contained in chemicals are incorporated in the low rank oxide despite it is highly pure, and thus the impurities are considered to be the cause of lifetime reduction. Since the impurities are removed from the wafer to which hydrofluoric acid treatment has performed, the lifetime is considered to increase. In this embodiment, the lifetime in the condition with O<sub>2</sub> flow (denoting the case of only O<sub>2</sub> as gas atmosphere at the time of introducing a wafer into an electric furnace) and with HF is longer and better than the case of without O<sub>2</sub> and without HF.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 3 4 3 3 9 4

(43) 公開日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 1 2 月 2 4 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

H01L 21/316

21/304

識別記号

341

庁内整理番号

S 7352-4M

D 8728-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 1 2 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 1 7 3 8 6 6

(22) 出願日 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 6 月 8 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 4 2 2 6

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号

(72) 発明者 江原 孝平

東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日

本電信電話株式会社内

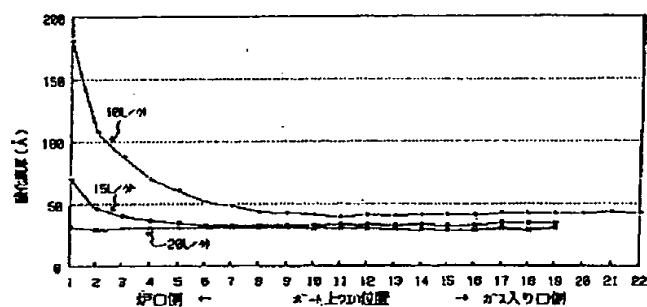
(74) 代理人 弁理士 田中 正治

(54) 【発明の名称】 熱酸化膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 シリコン基板の表面上に、熱酸化法によるシリコン酸化膜を、良質に形成する。

【構成】 シリコン基板の表面を弗酸系エッチャントを用いて清浄化させ、その清浄化された表面上に、清浄な熱酸化用雰囲気中での熱酸化によって、シリコン酸化膜を形成させる。



石英管内窒素が不純物含有性。

(A) → 出し入れ速度 50mm/分、900℃ → 1000℃ 60分 → 600℃

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン基板上に、シリコン酸化膜を、熱酸化によって形成する方法において、上記シリコン基板に対し、前洗浄工程の最終エッチング工程において弗酸系のエッチャントによる工程を行った後、上記シリコン基板を電気炉に挿入する工程における雰囲気を、酸素を窒素または不活性ガスで希釈した雰囲気とすることを特徴とする熱酸化膜の形成方法。

【請求項 2】 半導体装置の製造工程におけるシリコン基板を熱酸化またはアニールする方法において、電気炉の石英管外の空気が石英管内に流入するのを防止させるべく、石英管内のガス流量、石英管の炉口付近のガス流量、排気量を調節することを特徴とする熱酸化またはアニール法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、シリコン基板（シリコンウエハ）上に、清浄なシリコン酸化膜を熱酸化法によって形成する方法に関し、LSI 製造工程に適用し得るものである。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】LSI の製造工程では、シリコンウエハに対し電気炉を用いた熱酸化やアニールが多用されている。その際、シリコンウエハの汚染防止のため、高純度の石英管及びウエハ搭載用の石英ポートを使用し、精製された高純度の窒素や酸素や水素を使用して、アニールや熱酸化を行う。このように電気炉の構成材料などの純度に対しては非常な注意が払われ、対処もされているにもかかわらず、通常、広く使用されている横型電気炉の場合、石英管の外の精製されていない空気が下に述べる理由によって石英管内に容易に大量に流入し、シリコンウエハの汚染の原因になったり、シリコンウエハ上に形成した熱酸化膜の膜質に影響を与えたりする。

【 0 0 0 3 】石英管内に空気が流入してくる経路は炉口側しかない。ガス入口側は、石英管への継ぎ手まではガス精製器からステンレス性 SUS 配管で接続され、かつ継ぎ手はテフロン製で、いずれも密閉性が良好に保たれており、空気は流入できない。炉口側は、通常の横型電気炉においては、ウエハが石英管を出入りするとき、石英キャップが開放となり、空気が石英管内に大量に入ってきたり、あるいはウエハが石英管内に入って石英キャップが閉じているときでも、石英キャップに設けられたガス出口から空気が逆に入ってくる。この空気の流入の程度は、石英管内を流れるガス流量、炉口付近に設けられた排気口からなるスカベンジャの排風量、石英管の石英キャップの密閉度、スカベンジャの外側にある SUS 製の蓋（以下、SUS 板と呼ぶ）の密閉性などによって決定される。

【 0 0 0 4 】スカベンジャと SUS 板とを使用することによって生じる問題点を、次に述べる。

2

【 0 0 0 5 】スカベンジャの目的は、石英管の炉口から出てくるガスの単なる排気だけではなく、石英管から出てくるガスを、大量の空気で希釈しながら十分低濃度にして安全な状態にしてから排気するためと、石英管から出てくる大量の熱量を、炉のエンドステーション側の温度が必要以上に上がらないようにするため、エンドステーション側に捨てずにスカベンジャ側に捨てるためである。炉の温度を 1 0 0 0 ℃ 以上に高くして、炉からの熱量をエンドステーション側に捨てると、エンドステーション側にある石英ポートの出し入れ関係の装置またはその一部が、高温になり、熱的変形などによって、装置の運用上のトラブルの元になる。このため、スカベンジャの排風量は余り小さくできず、マージンをとって十分大きくとられる。しかも、スカベンジャの排風量調節は、シャッタの開閉角度調節によって制御可能ではあるが、高い制御や安定性、再現性は期待できない。

【 0 0 0 6 】SUS 板は、炉口側のスカベンジャの外側に上記の石英管からの放熱を遮蔽するためと、水素燃焼法などによって水素を使用するような場合に水素爆発事故が起きた場合の炉口側エリアの安全性のために、通常使用されている。ウエハが石英管内に挿入完了して石英キャップが閉じたとき、SUS 板も閉じる。SUS 板が完全に密閉状態になったときは、スカベンジャの排風と石英管から出てくるガス流量が等しければ流量的にはバランスするが、上記の理由によってスカベンジャの排風量の法がはるかに大きく、そのため、石英管のガス出口の外側付近は陰圧状態になり、石英管内へスカベンジャ側の空気が流れ込んでくる。

【 0 0 0 7 】従来、石英管の外からの空気の流入を防止するため、石英管の炉口側の斜め下に傾けた構造や、炉口に窒素置換室を設けた構造が工夫されているが、一般的な構造とはなっていない。また、最近、これらの欠点を防止するため、ロードロック付きの縦型炉が導入されつつあり、急速に使用台数が伸びている。しかし、まだ一般的には過去に広く行き渡って使用されてきた横型電気炉が製造ラインにおいて主流であることに変わりはない。特に 1 0 0 0 ℃ より高温の温度領域では、ウエハが炉から出入りするとき、横型電気炉は、縦型電気炉に比べて温度の変化が緩やかなため、ウエハに歪がはいりにくい、という利点を持っているので、直ちに全面的に縦型電気炉に置き換えられる状況には無い。

【 0 0 0 8 】以上述べたように、石英管、石英ポート、ガスなどを非常に高純度に行っているが、通常の横型電気炉では、炉口側から石英管内に空気が容易に流入し、ウエハを汚染させたり、酸化膜質を劣化させたりする構造となっており、空気が流入する時点や、空気の流入を低減させる条件が、これまで明確でなかった。これを明確にすることによってガス流量が決定される。

【 0 0 0 9 】上記のガス流量が決った後、シリコン熱酸化膜の形成方法には、電気炉へウエハを挿入するときの

10

20

30

40

50

ガス種、及び前洗浄の条件を決める必要がある。これは、シリコン基板の特性を含むシリコン熱酸化膜の特性を評価しなければ決まらない。従来の評価法としては、形成した酸化膜の膜厚均一性やピンホール、あるいはMOSキャパシタによる絶縁耐圧や酸化膜中のトラップや界面特性の評価を行い、この結果を、熱酸化膜の形成方法にフィードバックする方法が一般に行われていた。しかしながら、MOSキャパシタによる評価は、試料作りに多くの工数がかかるため、デバイス条件へフィードバックするまでに時間がかかる。また、MOSキャパシタ特性に対して電極工程の影響が出たりするので、電気炉へウエハを挿入するときのガス種などの細かなプロセスの水準と、MOSキャパシタ特性の対応とを明瞭にすることは、非常に困難であった。

#### 【0010】

【発明の目的】石英管の外部からの空気の流入を低く抑え、外部からの汚染混入を防止し、清浄な雰囲気中で熱酸化膜を形成し、シリコン基板のライフタイムが大きく、かつ欠陥の少ないシリコン熱酸化膜を形成する。

#### 【0011】

【実施例】空気の流入を評価する方法として、石英管内の炉口側からの各場所について露点を測定する方法や、窒素中でベアSiウエハ上に形成される酸化膜厚を測定する方法がある。本発明では後者の方法によって空気の流入を評価した。電気炉内での窒素中での処理後、Siウエハを空气中で放置すると、時間の経過に伴ってウエハ表面に空气中の酸素や水分が吸着し、エリブソメータでの膜厚測定値が増加してくる。従って、以下の処理においては、ウエハが電気炉から出てきた後、時間を置かずに、直ちに、エリブソメータで測定した。

【0012】石英管内を流す窒素の流量が10SLM（リットル／分）のとき、ベアSi上に形成される酸化膜厚は、図1に示すように、石英管の炉口側に近いウエハの酸化膜は180オングストローム程度であり、石英管内部に進むに従って急速に低下し、40～50オングストローム程度の一定の膜厚に落ちつく。このような膜厚変化から、炉口側に近い程、流入した空気の量が多く（以下、侵入空気と呼ぶ）、石英管内部においては、ある割合の空気（以下、残留空気と呼ぶ）が混入していることがわかる。侵入空気と残留空気を合計したものを、流入空気とよぶことにする。流入空気はウエハや石英管の汚染の原因となるので、侵入空気や残留空気による酸化膜厚を無くす必要がある。ただし、図1では、ポートの出し入れは900℃で、ポートが石英管に入った後、1000℃まで昇温・安定後1000℃60分のアニールをした。

【0013】図1に示すように、侵入空気を防止するためには、石英管内を流すガス流量を20SLM以上に大きくする必要があるが、詳細に見ると、侵入空気が何時生じたか、ウエハを搭載したポートが石英管を出入りし

ているときか、石英管に入ってしまった後かは明らかではない。石英管内の窒素流量を増加すると図1に示すように、侵入空気は炉口側に押しやられて行き、かつ残留空気も徐々に減少し、完全に流入空気が追い出されてしまうまでの過渡的状态として、石英ポート上のウエハの位置からは、侵入空気が無くなってしまいが、炉口寄りの石英管内には、侵入空気が残っている状態がある。この侵入空気をも無くすには、石英管内のガス流量を相当な量にまで増加する必要があるが、石英管内の温度均一性、温度制御性の点で好ましい方法では無い。石英ポート上のウエハの酸化膜厚評価による残留空気分は、後述するように、ポート出し入れ時にも酸化されるので、ガス流量を大きくしたり、エアカーテンやSUS板の有無だけで防止することもできない。従って、本発明では、侵入空気の防止方法についてのみ述べる。

【0014】侵入空気を防止する方法として、石英管の炉口側のガス出口付近を窒素で充填させる方法があり、通常、この方法は、エアカーテンと呼ばれている。なお、エアカーテンといっても、空気ではなく、精製済みの高純度窒素を使用する。図2に示すように、石英管内の窒素流量を155SLMにし、エアカーテンの窒素流量を増加させると、30SLMではまだ効果が無いが、50SLMでは侵入空気を防止できる。しかしながら、この場合も侵入空気が起きているステップは、明らかではない。エアカーテンは石英管内を直接窒素を大量に流す方法ではないので、石英管内の温度均一性に対しては問題を起こさない。横型電気炉は、床面積縮小のため、通常数チューブが上下に重ねて作られ、各チューブ毎に50SLMも流すと例えば4段重ねの4段炉の場合、精製済みの高純度ガスを200SLMもエアカーテンだけで流す必要があり、ガス流量を消費しすぎるという欠点がある。

【0015】次に、スカベンジャの排風量、及びSUS板と侵入空気の関係を述べる。図3にSUS板の有無及びスカベンジャの排風量の関係を示す。勿論、石英キャップは全水準取り付けである。SUS板が無いときは、侵入空気は無い。同一排風量でもSUS板があるときは、侵入空気が生じ、スカベンジャ排風量を増加させる程、侵入空気の量が増加する。本実施例の場合、石英キャップとSUS板は連結されて同時に移動し、石英キャップが閉じるときに同時にSUS板も閉じるので、SUS板有無の効果は、石英キャップが閉じたときに現れる。換言すれば、SUS板有りの場合、石英キャップが閉じたときにSUS板も閉じて、スカベンジャ付近が陰圧となり、侵入空気が急増することが判る。すなわち、侵入空気は、石英キャップを閉じてから生じていることが判る。

【0016】SUS板有りのとき、侵入空気が生じるステップをさらに他の方法によって明らかにするため、「ポート挿入時」→「ポートが石英管内にセットされて

石英キャップが閉じている間」→「ポート引出し時」の3ステップに分割してガス流量を変えた結果を、図4に示す。3ステップの窒素流量を20SLM→10SLM→20SLMと変えた場合は、侵入空気が有り、10SLM→20SLM→10SLMと変えた場合は、侵入空気が無いことから、石英キャップが閉じてからでもガス流量が少ない場合は、侵入空気が生じる。換言すれば、侵入空気はポートが出入りしているときのガス流量の大小によって決まるのではなく、ポートが石英管内に石英キャップが閉じてからのガス流量によって主として決定される。

【0017】侵入空気の程度は、ポート出し入れ時に石英管内に流入してくる空気の量の大小も関係する。図5に示すように、ポートが入って石英キャップが閉じたときのガス流量を20SLMにし、エアカーテンの流量を0SLMにしたとしても、ポート出し入れ時のエアカーテン流量を50SLMに増加すると、侵入空気の量は減少する。これから、ポートの出し入れ時の石英管内への空気の流入を減らした方が、石英キャップが閉じた後での空気の追い出され方が早いことが判る。また、第2ステップの窒素を15SLMにすると、侵入空気が無いことが判る。エアカーテン0SLM、窒素15SLMの場合は、図1に示すように、侵入空気があるが、ポート出し入れ時の空気の流入程度を減少させると、侵入空気が無くなることが判る。図6は、第2ステップを窒素10SLMにしたときは、エアカーテンの効果はあるが、ポート出し入れ時の流量を増加させても侵入空気を無くすることはできないことを示している。以上の結果、ポート出し入れ時の空気が石英管内に流入しても、石英キャップの閉じた第2ステップを20SLMにすると、流入した空気を追い出せるが、15SLMのときは、追い出す能力が低下するものの、ポート出し入れ時の流入する空気の量を減らすことで追い出すことができ、10SLMでは、ポート出し入れ時の空気流入を減らしても、石英キャップが閉じたときに空気が入ってくることが判る。

【0018】以上の各種ガス流量と侵入空気の関係は、水素燃焼法によるウェット酸化の場合、以下の理由によって水蒸気流量を余り大きくできないので特に重要となる。水素燃焼法の場合、水蒸気の流量を増加させるために水素流量を増加しすぎると、水素炎が大きくなりすぎ、水素吹き出し口の石英ノズル先端が短時間に変形し、石英ノズルの交換を頻繁に実施する必要が起り、一方、石英ノズルの変形は水素炎の吹き出し状態を変えていくので、石英管内の温度分布に影響が出てくる。また、水素炎が大きくなりすぎると、石英管内壁の或る場所に水素炎が当り、そこが選択的に熔融し、穴があくというトラブルを起こす。本実施例の場合、上記の理由から、水素流量は、水素炎の大きさから8SLMに抑え、合計ガス流量を、侵入空気防止上、15SLM以上にするために、酸素流量を11SLMにした。その結果、石

英管内では、水蒸気流量は8SLM、酸素流量は7SLM、合計流量は15SLMとなる。図1から、合計流量を15SLMにすることによって、侵入空気を非常に少なくできる。また、後で述べる実施例の「O、有」条件では、窒素20SLM、酸素22SLMの合計22SLMにし、石英キャップが閉じたときの合計ガス流量を15SLMにした場合、図5から、ウエハ出し入れ時のみ、エアカーテンを50SLMにすることにより、ウェット酸化時における侵入空気を防止できる。

10 【0019】ポートの出し入れ速度を増加すれば、残留酸素による酸化膜厚が、図7に示すように、徐々に減少することから、ポート出し入れ時にも、ウエハ上に酸化膜が形成されていることが判る。これは、空気によって酸化されている訳で、一層清浄な雰囲気を達成するには、できるだけ短時間でポートを出し入れすることが望ましい。しかしながら、出し入れ速度を大きくしすぎると、ウエハの表面と裏面、中心と外周の温度差が大きくなり、ウエハに大きな応力が加わり、スリップなどの結晶欠陥が発生しやすくなるため、通常構造の電気炉では、出し入れ時の酸化膜形成を防止することはできない。なお、図7は、SUS無の実施例である。

20 【0020】残留空気による酸化膜厚は、ポート出し入れとき以外の時にも形成される。図8に示すように、第2ステップでの熱処理温度を800℃から1100℃へと高くすると、この膜厚が20オングストロームから約300オングストロームへと大きく増加することから、石英キャップが閉じた後も、侵入空気の他に残留空気が存在していることが判る。温度が800℃程度では侵入空気及び残留空気による酸化膜厚が小さいため、あまり明瞭な変化は無いが、1100℃程度になると残留空気による酸化膜厚自体が大きくなる。従って、1000℃が侵入空気と残留空気の寄与を分離して評価しやすい。

30 【0021】以上の結果、侵入空気を防止できるガス流量が明確となったが、以下の酸化条件においては、基本的にガス流量を15SLM以上にして、極力侵入空気を低減させることとするが、より一層清浄な酸化条件を実施するため、ポート出し入れ時にエアカーテンを使用することによって、侵入空気を防止できる条件を適用することが望ましいことは、いうまでも無い。

40 【0022】ウエハはベアSiを購入開封後、直ちに前洗浄し、洗浄中に電気炉をスタンバイ状態にしておき、洗浄後時間を置かずに、熱酸化を直に行い、酸化終了後、これも時間を置かずに、非接触ライフタイム評価法によって、ライフタイムを測定した。酸化終了までにはウエハを移しかえるとき、ピンセットでウエハ周辺に触れるだけで、ウエハ裏面にチャックやステージなどは触れていない。工程は、前洗浄→熱酸化→ライフタイム測定の3工程だけで、極めて短時間に結果を出した。

50 【0023】シリコン基板のライフタイムは、赤外レーザによるキャリア注入と反射マイクロ波の減衰の時定数

測定による非接触評価法によって、レーザ電流を一定にして測定した。シリコンウエハの比抵抗が増加すると、ライフタイムは増加し、同一比抵抗の場合は、p型ウエハよりもn型ウエハの方がライフタイムが大きく、ウエハメーカによってライフタイムに明らかな大小差が見られたが、本実施例では、あるウエハメーカのウエハに固定してp型(100) 3~5  $\Omega$  cm、O<sub>i</sub>濃度9~9.5  $\times 10^{11}$  cm<sup>-3</sup>を用いた。ウエハは、両面ミラーの方が裏面の仕上げ状態の影響が無いので望ましいが、本実施例では、SLI製造で用いる片面ミラーの通常ウエハを用いた。表面側から測定したライフタイムは、裏面側から測定したライフタイムよりも8%程度大きい。裏面SiO<sub>2</sub>を弗酸で除去後直ちに測定すると、弗酸エッチ前に比べて、表面側から測定したライフタイムは、60%程度に低下し、裏面側から測定したライフタイムは、40%程度に低下する。また、裏面SiO<sub>2</sub>を除去したウエハは、ライフタイムのバラツキが増加し、再現性も悪い。従って、本実施例は、裏面SiO<sub>2</sub>をそのままにし、ウエハ表面側(ミラー側)からライフタイムを測定した。ライフタイムが大きいウエハは、ウエハの中央部分のライフタイムが一樣に大きくなるが、ライフタイムが小さいウエハは、周辺部分に比べて中央部分のライフタイムが小さくなる。ここでは、ウエハ面内分布の平均値を実効的なライフタイムとした。

【0024】ウエハが石英管内に入って石英キャップが閉じた後、ウエハを酸化するときは、侵入空気を防止または低減するために、ドライ酸化のときはO<sub>2</sub>のみで20 SLM、ウェット酸化のときは前述の通りH<sub>2</sub>を8 SLM、O<sub>2</sub>を11 SLMにした。酸化温度は800~1100℃、酸化時間を1~4時間とした。電気炉内にウエハを挿入するときのガス雰囲気として、窒素のみの場合を「O<sub>2</sub>、無」、窒素希釈の酸素の場合を「O<sub>2</sub>、有」、酸素のみの場合を「O<sub>2</sub>、流」と呼ぶことにする。実施例として、「O<sub>2</sub>、無」は窒素20 SLM、「O<sub>2</sub>、有」は窒素20 SLMと酸素2 SLMの混合、「O<sub>2</sub>、流」は酸素20 SLMとし、この3水準を比較した。熱酸化の前洗浄は、Siウエハの洗浄法として一般的に知られている、「アンモニア・過酸化水素水」→水洗→「塩酸・過酸化水素水」→水洗→「弗酸処理の有無」→水洗の工程の中で、弗酸処理の工程を入れた洗浄を「HF有無」、省略した条件を「HF無」とする。HF有の場合は、前洗浄後のウエハ表面は疎水性である。一方、HF無は塩酸・過酸化水素水→純水洗浄で終了しているため、ウエハ表面は親水性である。また、熱酸化後の水素アニールの有無は、ドライ酸化、ウェット酸化ともに同一処理内での水準を振ることによって、ライフタイムの測定値には影響がないことを確認したので、以下の実施例のライフタイムの水準による差は、界面単位密度の変化をみているのではないと考えられる。

【0025】図9に、ドライ酸化の酸化時間60分の1

つの実施例を示す。O<sub>2</sub>、流とO<sub>2</sub>、無とを比較すると、酸化温度が1000℃以下では、ライフタイムはほぼ同一であるが、1100℃では、O<sub>2</sub>、流のライフタイムは1000℃以下のデータの延長線上にあり、ライフタイムの劣化はなかった。一方、O<sub>2</sub>、無は、1100℃では、ライフタイムが急速に劣化し、O<sub>2</sub>、流との差異が極めて顕著になる。ライフタイム劣化の原因としては、窒素のみの雰囲気ではポート挿入と1100℃までの昇温がなされ、1100℃での温度が安定した後、酸素20 SLMに切り替わるまでの間に、1100℃において、Si、O、N<sub>2</sub>の薄い膜が形成されるか、あるいは蒸気圧の高いSiO<sub>2</sub>が形成されて、シリコン表面に微細な有れが生じることが原因と考えられる。実際、ベアSiの窒素中のみでのアニールの場合、1000℃までは表面荒れは生じないが、1100℃では表面有れが生じ、ライフタイムの低下との相関が考えられる。また、O<sub>2</sub>、有は、O<sub>2</sub>、流と同等の結果を示している。

【0026】酸化温度800℃では、HF無とHF有のライフタイムとはほぼ同程度であるが、酸化温度が高くなるに従って、HF無に対してHF有は、ライフタイムの増加が著しく、1100℃までこの傾向は同じである。以上の結果、HF有の条件が良い。HF無は、前述のとおり、前洗浄後の表面が親水性で、「アンモニア・過酸化水素水」及び「塩酸・過酸化水素水」の洗浄中にSiウエハ上に生じた低級なシリコン酸化物が、熱酸化を終了した後のライフタイムの低下要因となっている。原因としては、低級な酸化物の中には、高純度であるとはいっても、薬品中に含まれる不純物が取込まれており、これが、ライフタイム低下の原因と考えられる。弗酸処理が行われたウエハは、この不純物が取り去られるため、ライフタイムが増加するものと考えられる。この実施例からは、O<sub>2</sub>、無よりもO<sub>2</sub>、流の方が、HF無よりもHF有の方が、ライフタイムが大きく良好である。

【0027】図10に、ドライ酸化の他の実施例を示す。酸化時間は全て60分であるが、酸化後に水素処理をしている。この実施例の場合、酸化温度が900℃以下では、O<sub>2</sub>、流とO<sub>2</sub>、無のライフタイムはほぼ同一であるが、1000℃以上で、O<sub>2</sub>、流のライフタイムの劣化は無く、むしろ増加する場合が見られたが、O<sub>2</sub>、無の場合は、急速にライフタイムが劣化する。O<sub>2</sub>、流、HF有の効果に対しては、この実施例も図9の実施例と同様であるが、1000℃ですでに各々の差異が大きく生じている点異なる。

【0028】HF有とHF無の酸化膜厚差(オングストローム(A)単位)は、酸化温度と酸化時間とを変えたとき、下に示すように、ほぼ同一である。HF有とHF無の水準を別々に酸化しても、ライフタイムの測定値に明瞭な有意差が見られるが、もともとライフタイムの測定値そのもののバラツキが大きいため、有意差をより明確にするため、HF有とHF無のウエハを同一ポート内

Translated

2004.00.11

NH<sub>3</sub>



で隣り合う溝に交互に置いて同時に酸化し、明瞭に有意

差があることを確認した。

酸化温度 800℃ の場合

酸化時間	30分	60分	120分	240分
酸化膜厚 (A)	+1.04	+1.15	+0.74	+0.12

酸化温度 900℃ の場合

酸化時間	30分	60分	120分	240分
酸化膜厚 (A)	+0.29	-0.11	-0.23	-0.75

酸化温度 1000℃ の場合

酸化時間	30分	60分	120分	240分
酸化膜厚 (A)	-0.38	+3.34	-2.25	-2.68

酸化温度 1100℃ の場合

酸化時間	30分	60分	120分	240分
酸化膜厚 (A)	-0.35	-2.19	-3.11	-2.23

【0029】O<sub>2</sub> 流とO<sub>2</sub> 有は、図中に示すように、ライフタイムはほぼ同程度である。O<sub>2</sub> 流は、ポートイン中にも酸化膜が形成され続けるので、ドライ酸化による酸化膜の均一性に対しては、O<sub>2</sub> 有の方が有利である。上記の実施例では、熱酸化は、膜厚均一性を良好にするため、いずれも酸化温度に対してポート出し入れの時の炉内温度を100～200℃低くして昇降温の方法を取った。このため、O<sub>2</sub> 流、O<sub>2</sub> 有、O<sub>2</sub> 無の間で、熱酸化膜の膜厚均一性はいずれも良好で差が無かった。しかしながら、処理時間の短縮のため、石英ポートの出し入れ時の炉内温度を熱酸化温度と同一あるいは同程度にした場合、ポート挿入の工程でポートが石英管内の所定の位置まで入ったとき、石英管の炉口側の温度が最も低下する。ポートの位置での温度でみると、石英管内の奥側の温度低下はほとんど無く、炉口側で温度が数10℃低下する。特にカンチレバー方式やソフトランディング方式の場合、石英管内に石英フォークやSiCフォークが入るので、炉口側の温度低下が著しい。この状態のまま10～20分かかって、低下した部分の温度が上昇してきて温度が安定するまでの間、酸化が継続されるので、O<sub>2</sub> 流の場合、石英管内奥側と手前側で、実質的な酸化時間、あるいは見方を変えれば、実質的な酸化温度が異なることになる。O<sub>2</sub> 無では、この問題は無いが、上記の表面荒れなどの欠陥の問題がある。O<sub>2</sub> 有は、ポート挿入時の温度低下、及び温度安定の間に、酸化膜が僅か形成されるのみであるため、酸化膜均一性に効果が大きい。ここでは、O<sub>2</sub> 有として、窒素希釈の例を示したが、不活性ガスによる希釈でも同様である。

【0030】図11に、ウェット酸化の1000～1100℃の実験例を示す。ウェット酸化のガス流量は、汚染防止を考慮し、水素を8SLM、酸素を11SLMにし、水素燃焼後の合計ガス流量を15SLMにした。これは、すでに水素燃焼法において侵入空気を防止するためのガス組成比に関して説明した理由による。ドライ酸化と同様、O<sub>2</sub> 無は、1000℃ではO<sub>2</sub> 流及びO<sub>2</sub> 有に比べて同程度かあるいはライフタイムが劣り、1100℃では、O<sub>2</sub> 無は急速に劣化する。従って、ウェット

酸化においても、ドライ酸化と同様と考えてよい。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、電気炉外部からの侵入空気を低減して清浄な雰囲気中で酸化し、酸化前のシリコンウエハ上には、前洗浄に用いられる薬品中に含まれる不純物汚染が残留しないようにするため、前洗浄の最終工程においてウエハ表面は疎水性に保たれ、かつ電気炉内で昇温されて酸化が始まるまでの、ポート挿入時、及び昇温時に、すでに熱酸化膜を形成し始めることによって、シリコン表面の荒れを防止する工程を取ることで、シリコン基板上に清浄な熱酸化膜が形成され、かつ、シリコン基板のライフタイムが向上し、シリコン基板特性の劣化を防止できる。

【0032】本発明をLSIの熱酸化法に適用すれば、熱酸化膜の欠陥が低減でき、不純物混入を低減できるので、デバイス特性の向上やLSIの歩留り向上ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の説明に供する、石英管内窒素ガス流量依存性を示す図である。

【図2】本発明の説明に供する、エアカーテン用窒素ガス流量依存性を示す図である。

【図3】本発明の説明に供する、スカベンジャ排風速依存性を示す図である。

【図4】本発明の説明に供する、3ステップ窒素ガス流量依存性を示す図である。

【図5】本発明の説明に供する、3ステップ窒素ガス・エアカーテンガス流量依存性を示す図である。

【図6】本発明の説明に供する、3ステップ窒素ガス・エアカーテンガス流量依存性を示す図である。

【図7】本発明の説明に供する、ポート速度依存性を示す図である。

【図8】本発明の説明に供する、空気流入量温度依存性を示す図である。

【図9】本発明の説明に供する、ドライ酸化とライフタイムの関係を示す図である。

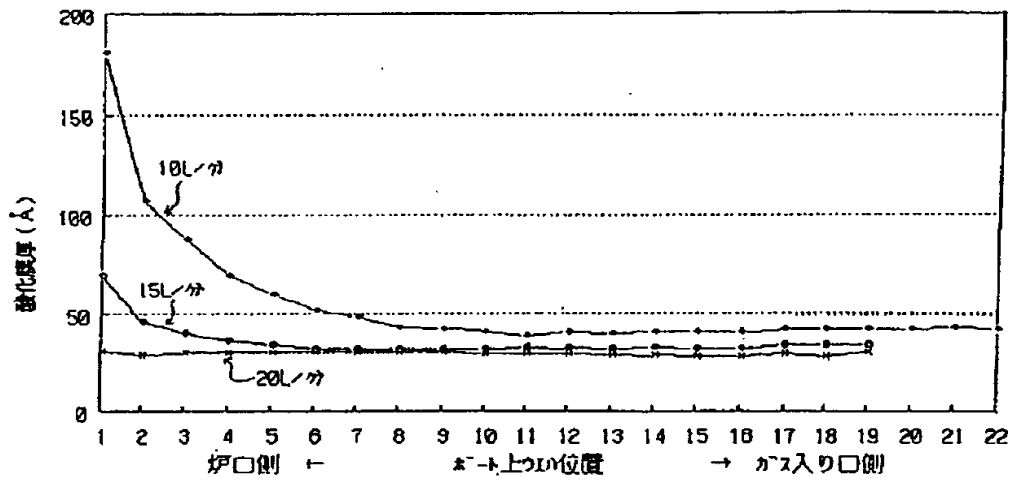
【図10】本発明の説明に供する、ドライ酸化とライフ

タイムの関係（水素アニール有り）を示す図である。

フタイムの関係を示す図である。

【図 1 1】 本発明の説明に供する、ウェット酸化とライ

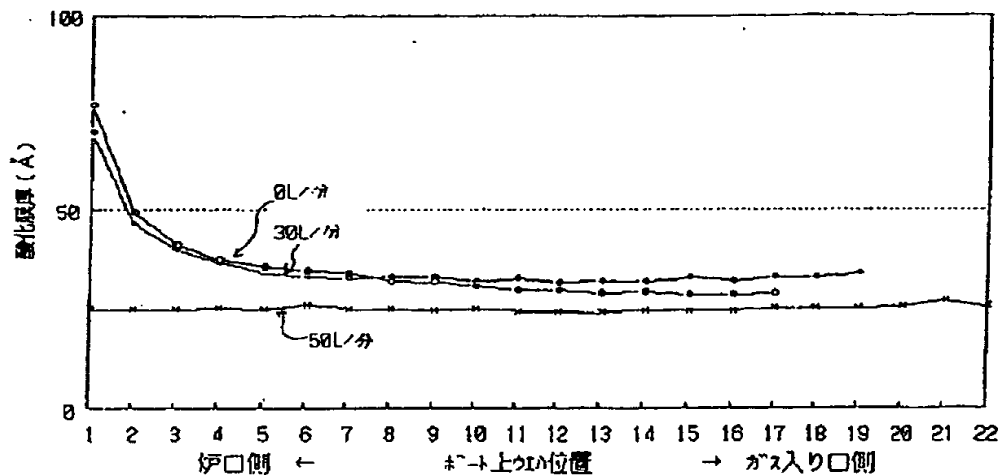
【図 1】



石英管内窒素ガス流量依存性。

( $\text{ポート出し入れ速度 } 50 \text{ mm/分}$  ,  $900^\circ\text{C} \rightarrow 1000^\circ\text{C } 60 \text{ 分} \rightarrow 900^\circ\text{C}$ )

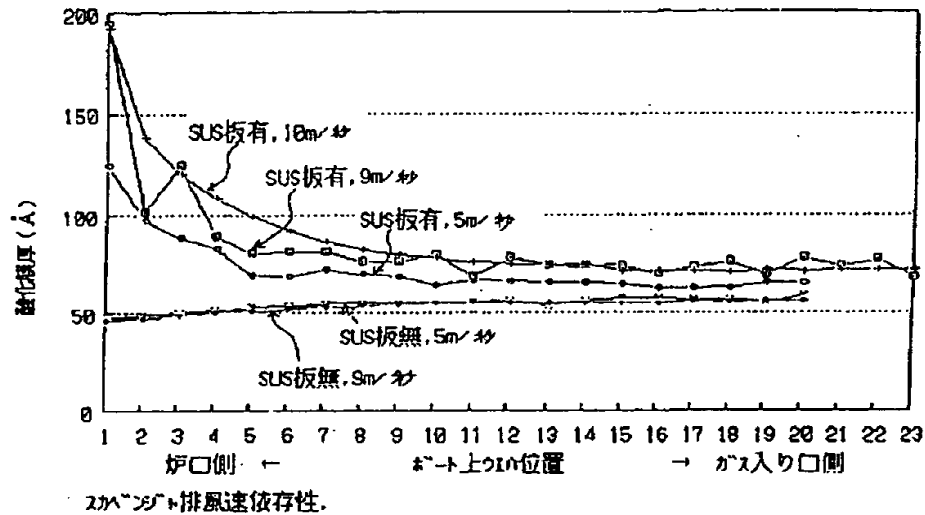
【図 2】



17カーボン用窒素ガス流量依存性。

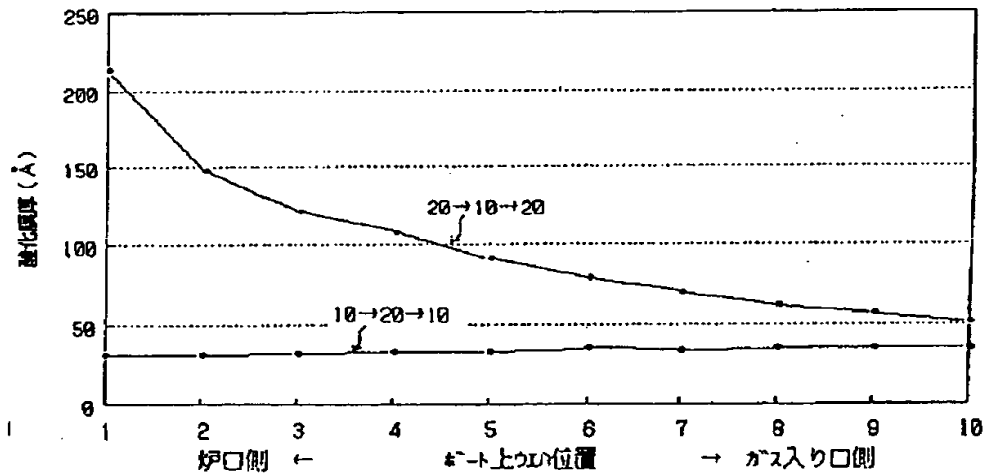
(石英管内窒素ガス流量  $15 \text{ L/分}$  ,  $\text{ポート出し入れ速度 } 50 \text{ mm/分}$  ,  $900^\circ\text{C} \rightarrow 1000^\circ\text{C } 60 \text{ 分} \rightarrow 900^\circ\text{C}$ )

【図3】



(石英管内窒素ガス流量10ℓ/分, エアーク用窒素2ℓ/分, 熱交換器出し入れ速度50mm/分.)  
 900℃→1000℃60分→900℃

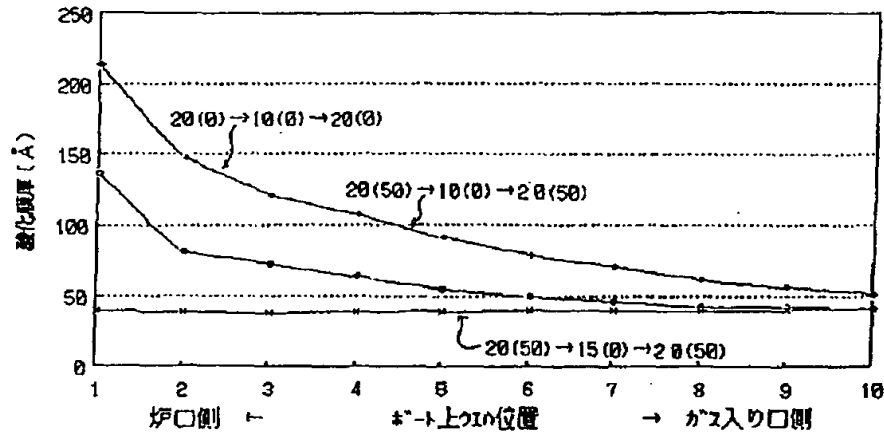
【図4】



3ステップ窒素ガス流量依存性(単位:ℓ/分).

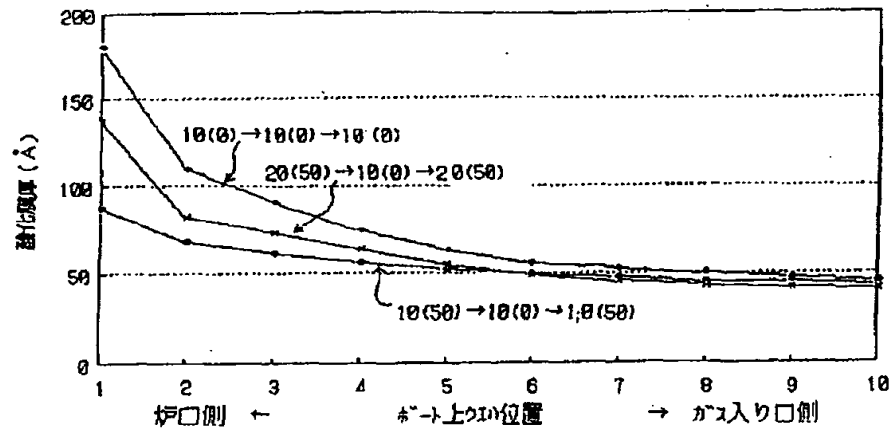
( エアーク0ℓ/分, 熱交換器出し入れ速度10~20mm/分, SUS板有, 900℃ )  
 (→1000℃60分→900℃)

【図 5】



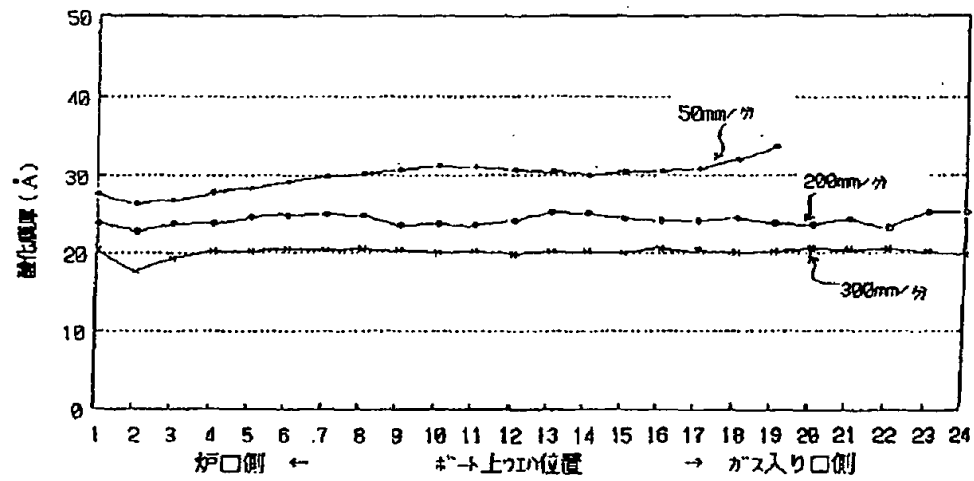
3ステップ窒素ガス・17カーテンガス流量依存性(単位:レ/カ)。  
 第1と第3ステップ(ポットのインとアウトのステップ)のみ17カーテン50レ/カとし第2ステップ(ポットが石英管中央に有り石英チップ閉)は17カーテンは0レ/カとした。  
 ポット速度は10~20mm/分, SUS板有, 900℃→1000℃60分→900℃

【図 6】



3ステップ窒素ガス・17カーテンガス流量依存性(単位:レ/カ)。  
 第1と第3ステップ(ポットのインとアウトのステップ)のみ17カーテン50レ/カとし第2ステップ(ポットが石英管中央に有り石英チップ閉)は17カーテンは0レ/カ。ポット速度10~20mm/分, SUS板有, 第2ステップ10レ/カ一定, 900℃→1000℃60分→900℃

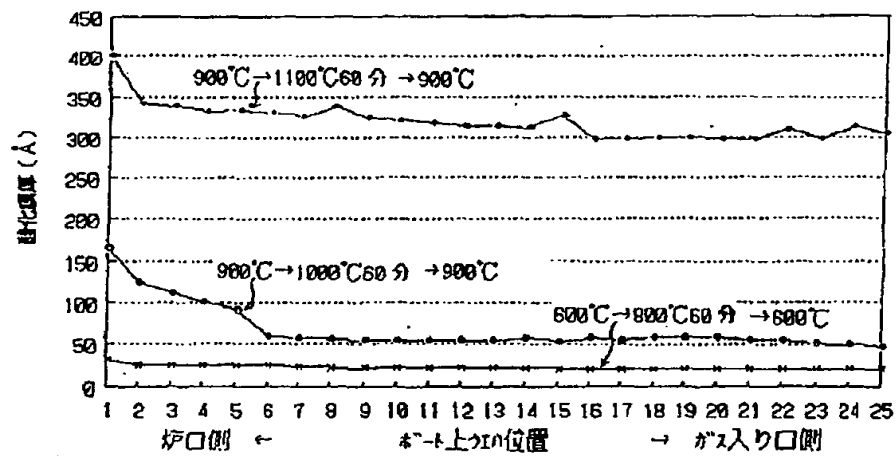
【図 7】



ヒート速度依存性.

(窒素ガス流量10L/分, 17カーテン0L/分, 900℃→1000℃60分→900℃, 炉口迄はヒート出し入)  
れ速度1000mm/分.

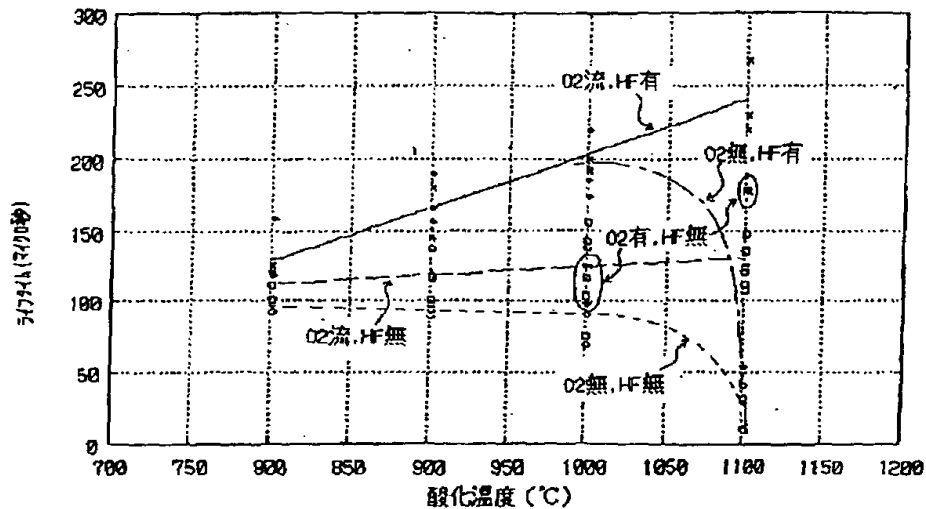
【図 8】



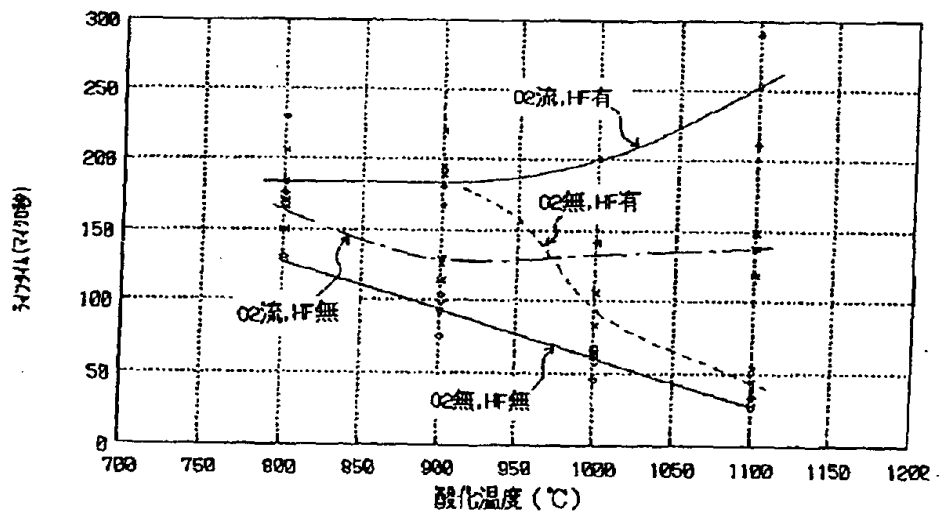
空気流入量温度依存性

[ 窒素ガス流量10L/分一定, 17カーテンは0L/分, SUS板有, スパニング排風速は9m/s ec,  
ヒート出し入れ速度は1100℃処理の時100mm/分で1000℃と800℃処理は20mm/分 ]

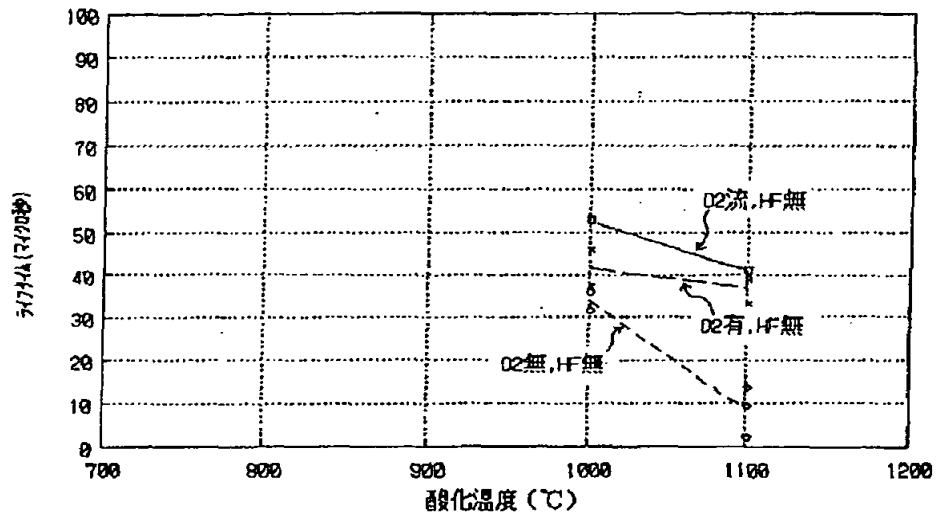
【 図 9 】



【 図 10 】



【図 1 1】



ウェット酸化とライフタイムの関係

酸化温度 1000℃～1100℃、酸化時間 60分

Siウェハ 3～5μm、p (100)

ウェハ挿入時のガス雰囲気と前洗浄のHF有無を基準